

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08014029  
PUBLICATION DATE : 16-01-96

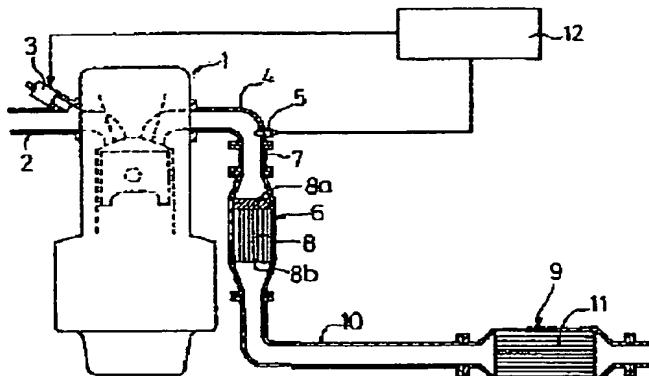
APPLICATION DATE : 24-06-94  
APPLICATION NUMBER : 06142953

APPLICANT : TOYOTA MOTOR CORP;

INVENTOR : HIRAYAMA HIROSHI;

INT.CL. : F01N 3/10 F01N 3/20 F01N 3/24  
F01N 3/24 F01N 3/28

TITLE : EXHAUST EMISSION CONTROL  
DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION  
ENGINE



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent degradation of palladium and platinum supported by supports of a catalyst for exhaust cleaning.

CONSTITUTION: An upper stream side catalyst 8 is arranged in an engine exhaust passage and a lower stream side catalyst 11 composed of three way catalyst is arranged in its lower stream side. Palladium is supported by only an exhaust gas flowing side end range 8a of catalyst support in the upper stream side catalyst 8 and platinum and rhodium are supported by the rest catalyst support range 8b in the lower stream side of the exhaust gas flowing side end range 8a. And, cerium is supported on catalyst support in the exhaust gas flowing side end range 8a.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-14029

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 01 N	3/10	ZAB A		
	3/20	ZAB E		
	3/24	C		
		ZAB B		
	3/28	ZAB Q		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平6-142953	(71)出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日 平成6年(1994)6月24日	(72)発明者 高田 登志広 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 平山 洋  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

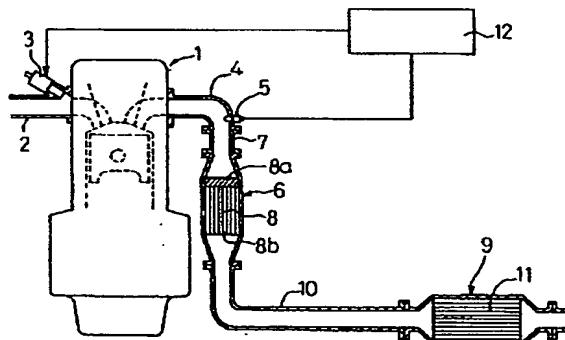
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54)【発明の名称】 内燃機関の排気ガス浄化装置

(57)【要約】

【目的】 排気浄化用触媒の担体に担持されたパラジウムおよび白金の劣化を防止する。

【構成】 機関排気通路内に上流側触媒8と、その下流側に三元触媒からなる下流側触媒11とを配置する。上流側触媒8の触媒担体の排気ガス流入側端部領域8aのみにパラジウムを担持させると共に排気ガス流入側端部領域8a下流側の残りの触媒担体領域8bに白金およびロジウムを担持させる。更に、排気ガス流入側端部領域8aの触媒担体上にはセリウムを担持させない。



4…排気マニホールド  
8…上流側触媒  
8a…排気ガス流入側端部領域  
11…下流側触媒

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 機関の排気通路内に排気ガス浄化用触媒を配置し、排気通路内に設けた空燃比センサの出力信号に基いて空燃比をほぼ理論空燃比に維持するようにした内燃機関において、該触媒担体の排気ガス流入側端部領域のみにパラジウムを担持させると共に該排気ガス流入側端部領域下流側の残りの触媒担体領域のみに白金およびロジウムを担持させ、上記排気ガス流入側端部領域の触媒担体上にはセリウムを担持させないようにした内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項2】 上記触媒担体にはその全体に亘って全くセリウムを担持させないようにした請求項1に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項3】 上記触媒下流の排気通路内にセリウムを含んだ三元触媒を配置した請求項1に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

【請求項4】 上記排気ガス流入側端部領域の触媒担体に担持されたパラジウムの量を1気筒の排気量1リットル当たり1.0グラム以上とした請求項1に記載の内燃機関の排気ガス浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は内燃機関の排気ガス浄化装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より排気ガスの浄化性能を高めるために三元触媒や酸化触媒を種々に組合せて機関排気通路内に配置することが行われている。例えば特開平4-287820号公報に記載された内燃機関では白金に加え、耐熱性がありかつ強い酸化力を有するパラジウムを含んだ酸化触媒を機関の排気ガス出口に配置し、この酸化触媒下流の排気通路内に三元触媒を配置している。三元触媒は一般的に耐熱性に乏しく、従って温度の低下した排気ガスが三元触媒に流入するように三元触媒は機関の排気ガス出口から離れた機関排気通路内に配置される。ところがこのように三元触媒を機関の排気ガス出口から離れたところに配置すると機関始動後三元触媒が活性化するまでに時間を要し、斯くしてこの間、排気ガスを浄化することができないという問題を生ずる。

【0003】 そこで上述の内燃機関では高温の排気ガスが流出する機関排気ガス出口に酸化触媒を配置し、この酸化触媒を機関始動後すみやかに活性化させて機関始動後すみやかにHCの酸化反応を開始させ、この酸化反応によって三元触媒を早期に活性化させるようにしている。また、この内燃機関ではHCの浄化は酸化触媒によって行い、COおよびNO<sub>x</sub>の浄化は三元触媒により行うようにして触媒毎に浄化作用の役割りを分担させるようにしている。

【0004】 一方、特開昭62-136245号公報に記載された内燃機関では排気マニホールドの出口に上流側

10

20

30

40

50

触媒を配置し、この上流側触媒下流の排気通路内に三元触媒を配置している。一個の三元触媒によりCO、NO<sub>x</sub>等を十分に浄化するのは困難であり、従ってこの内燃機関では酸化機能を有するパラジウムに加え、酸化還元機能、即ち三元機能を有する白金とロジウムを上流側触媒の担体に担持させ、上流側触媒に酸化機能に加えて三元機能をも同時に持たせるようしている。

【0005】 また、特開平4-118053号公報に記載された内燃機関では4個の触媒を機関排気通路内に直列に配置し、真中の2個の触媒を白金およびロジウムを含んだ三元触媒から形成すると共に各触媒担体の排気ガス流入側端部領域にパラジウムが高濃度で分布されている。この内燃機関ではパラジウムによって触媒に流入する排気ガス中のHC、COの酸化反応が促進され、このときの酸化反応熱によって触媒全体が早期に活性化せしめられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところでパラジウムを用いてHCを酸化させ、その後三元触媒においてNO<sub>x</sub>の還元作用を強力に推進させるようにした場合には三元触媒の担体上に担持すべき触媒としては白金とロジウムが好ましいことが知られている。また、三元触媒によるHC、CO、NO<sub>x</sub>の浄化効率は混合気の空燃比が理論空燃比となったときに最も高くなることが知られており、従って三元触媒を用いたときには空燃比が理論空燃比となるように制御される。また、このとき三元触媒の担体上にセリウムを担持させるとHC、CO、NO<sub>x</sub>の浄化効率が一層高くなることが知られている。

【0007】 即ち、内燃機関においては通常、排気通路内に設けた空燃比センサの出力信号に基き空燃比をフィードバック制御することにより空燃比が理論空燃比に制御される。この場合、実際には空燃比は理論空燃比を境にしてリーン側とリッチ側に交互に変動する。ところでセリウムは空燃比がリーンになったときには排気ガス中の酸素を取込んでNO<sub>x</sub>を浄化し、空燃比がリッチになったときには取込んだ酸素を放出して未燃HC、COを浄化する機能を有しており、セリウムによるこのような酸素のストレージ作用によってHC、CO、NO<sub>x</sub>の浄化作用が促進される。従ってセリウムを添加するとHC、CO、NO<sub>x</sub>の浄化効率が向上することになる。

【0008】 ところで下流側に設けられた一つの三元触媒だけでは特にNO<sub>x</sub>を十分に浄化するのは困難であり、従って上流側に設けられた触媒の担体には酸化反応を促進するパラジウムに加え、特にNO<sub>x</sub>に対して強い還元性を示す白金およびロジウムを担持させることが好ましいことになる。従って前述したように特開昭62-136245号公報に記載された内燃機関では上流側触媒の担体上にパラジウム、白金およびロジウムを担持せらるようしている。ところがこの内燃機関ではパラジウム、白金およびロジウムが触媒全体に分散されてお

3

り、このようにパラジウム、白金、ロジウムを触媒全体に分散させると特に白金が劣化してしまうという問題を生ずる。

【0009】即ち、上流側触媒は高温の排気ガスにさらされるために高温となる。また、三元触媒を用いているために空燃比は交互にリーンとリッチにされ、斯くして上流側触媒に流入する排気ガスは周期的に酸素過剰な状態となる。ところが白金Ptは高温下で酸素が過剰になると酸化白金PtO<sub>2</sub>となり、次いで酸化白金PtO<sub>2</sub>同志が互いに合体して粒成長し、大きな粒子になってしまふ。大きな粒子になると表面積が減少するために触媒機能が低下し、斯くして白金が劣化することになる。即ち、白金を上流側触媒に分散させると白金が劣化することになり、斯くして白金、ロジウムによる酸化還元力が弱まることになる。

【0010】一方、特開平4-287820号公報に記載された内燃機関でも上流側に設けられた酸化触媒の担体にパラジウムおよび白金が分散されている。この内燃機関においても酸化触媒は高温となり酸化触媒に流入する排気ガスは周期的に酸素過剰な状態となるので白金が劣化してしまうことになる。また、特開平4-118053号公報に記載されている内燃機関ではパラジウムは触媒担体の排気ガス流入側端部領域に集中して担持されているが白金は触媒担体の全体に分散せしめられている。排気ガス中の酸素はパラジウムによる酸化作用のために使用されるので排気ガス流入側端部領域よりも下流の触媒領域に流入する排気ガス中の酸素量は少なく、斯くしてこの触媒領域内の白金は酸素が不十分なために粒成長せず、斯くして白金は劣化しないことになる。ところが排気ガス流入側端部領域内の白金の周りには十分な酸素が存在し、斯くしてこの排気ガス流入側端部領域内の白金が劣化してしまうという問題を生ずる。

【0011】更にこの内燃機関では白金ばかりでなくパラジウムも劣化してしまう。即ち、パラジウムは白金とは異なり、排気ガス中の酸素が過剰のときには安定な酸化パラジウムPdOとなり、排気ガス中の酸素が少なくなると還元されて不安定なパラジウムPdの金属単体となる。排気ガス中の酸素が周期的に過剰になるとその都度パラジウムPdは酸化パラジウムPdOになるために粒成長することはないが排気ガス中の酸素が少ない状態が継続するとパラジウムPdの金属単体同志が合体して粒成長し、斯くしてパラジウムが劣化してしまうことになる。

【0012】即ち、この内燃機関では排気ガス流入側端部領域内の触媒担体上には白金、ロジウムに加えてセリウムが担持されている。このセリウムは前述したように酸素のストレージ機能があり、酸素が過剰になると酸素を取り込み、酸素がなくなると酸素を放出する。放出された酸素はHC、COの酸化反応に即座に使用される。従ってセリウムが存在すると排気ガス流入側端部領域では

10

20

30

40

50

4

排気ガス中の酸素が少ないと状態が継続することになり、斯くしてパラジウムが粒成長してパラジウムが劣化することになる。このようにこの内燃機関では白金ばかりでなく、パラジウムも劣化してしまうという問題がある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明によれば、機関の排気通路内に排気ガス浄化用触媒を配置し、排気通路内に設けた空燃比センサの出力信号に基いて空燃比をほぼ理論空燃比に維持するようにした内燃機関において、触媒担体の排気ガス流入側端部領域のみにパラジウムを担持させると共に排気ガス流入側端部領域下流側の残りの触媒担体領域のみに白金およびロジウムを担持させ、排気ガス流入側端部領域の触媒担体上にはセリウムを担持させないようにしている。

【0014】また、本発明によれば上記問題点を解決するために上記1番目の発明において、触媒担体にはその全体に亘って全くセリウムを担持させないようにしている。また、本発明によれば上記問題点を解決するために上記1番目の発明において、触媒下流の排気通路内にセリウムを含んだ三元触媒を配置している。また、本発明によれば上記問題点を解決するために上記1番目の発明において、排気ガス流入側端部領域の触媒担体に担持されたパラジウムの量を1気筒の排気量1リットル当たり1.0グラム以上とされる。

【0015】

【作用】1番目の発明では排気ガス流入側端部領域の触媒担体に担持されたパラジウムによって主にHCが酸化される。この排気ガス流入側端部領域の触媒担体上にはセリウムが担持されていないので排気ガス流入側端部領域内を流れる排気ガス中の酸素は周期的に過剰となり、従ってパラジウムは劣化し難い。また、排気ガス流入側端部領域の触媒担体上には白金およびロジウムが担持されておらず、従って排気ガス流入側端部領域内を流れる排気ガス中の酸素が周期的に過剰になっても白金の劣化問題は生じない。排気ガス中の過剰酸素はパラジウムによる酸化反応に使用されるので排気ガス流入側端部領域下流の残りの触媒担体領域に流入する排気ガス中の酸素量は少なく、従ってこの触媒担体領域に担持されている白金は劣化し難い。

【0016】2番目の発明では排気ガス流入側端部領域下流の残りの触媒担体領域にもセリウムを担持させないようにしている。3番目の発明ではセリウムを含ませることによって酸化還元能力の高められた三元触媒が1番目の発明に記載された触媒の下流に配置される。4番目の発明では良好な酸化反応を確保するために排気ガス流入側端部領域の触媒担体に担持されたパラジウムの量が1気筒の排気量1リットル当たり1.0グラム以上とされる。

【0017】

【実施例】図1を参照すると、1は機関本体、2は吸気

マニホールド枝管、3は各吸気マニホールド枝管2に取付けられた燃料噴射弁、4は排気マニホールド、5は排気マニホールド4の集合部内に配置された空燃比センサ、6は短かい排気管7を介して排気マニホールド4の出口部に接続されかつ上流側触媒8を内蔵している上流側触媒コンバータ、9は排気管10を介して上流側触媒コンバータ6の出口部に接続されかつ下流側触媒11を内蔵している下流側触媒コンバータを夫々示す。上流側触媒コンバータ6は上流側触媒8内に高温の排気ガスが流入するよう排気マニホールド4の出口部の近傍に配置されており、これに対して下流側触媒コンバータ9は温度低下した排気ガスが下流側触媒11内に流入するように車両ボディの床下に取付けられている。

【0018】空燃比センサ5は空燃比がリーンであるかリッチであるかを示す出力信号を発生し、この出力信号は制御装置12に入力される。制御装置12はこの出力信号に基いて燃料噴射弁3からの燃料噴射量を制御し、空燃比がリーンであることを示す出力信号を空燃比センサ5が発生しているときには燃料噴射量が徐々に増大せしめられ、空燃比がリッチであることを示す出力信号を空燃比センサ5が発生しているときには燃料噴射量が徐々に減少せしめられる。その結果、空燃比は理論空燃比を境にしてリーンとリッチとを交互に繰返し、斯くして空燃比はほぼ理論空燃比に維持されることになる。

【0019】図1に示される実施例では上流側触媒8および下流側触媒11は共にモノリス触媒から形成されており、また上流側触媒8は下流側触媒11よりも小さな容積を有する。上流側触媒8は夫々担持されている触媒の異なる排気ガス流入側端部領域8aと、排気ガス流入側端部領域8a下流側の残りの触媒領域8bとに分けられており、排気ガス流入側端部領域8aの触媒担体には酸化触媒が担持されており、残りの触媒領域8bの触媒担体には酸化還元触媒、即ち三元触媒が担持されている。

【0020】図1に示される実施例では排気ガス流入側端部領域8aの触媒担体には半径方向および軸線方向に一様に分散されたパラジウムPdが担持されており、残りの触媒領域8bの触媒担体には白金PtおよびロジウムRhが半径方向および軸線方向に一様に分散されて担持されている。また、排気ガス流入側端部領域8aの触媒担体には白金PtおよびロジウムRhは全く担持されておらず、残りの触媒領域8bの触媒担体にはパラジウムPdが全く担持されていない。また、図1に示される実施例では排気ガス流入側端部領域8aの触媒担体および残りの触媒担体8bにはセリウムCeが全く担持されていない。なお、図1に示される実施例では残りの触媒領域8bのみの触媒担体にセリウムCeを担持させることもできるが上流側触媒8の製造の容易さという観点からみると上流側触媒8の全触媒担体に全くセリウムCeを担持させないことが好ましい。

【0021】一方、下流側触媒11は三元触媒からなる。この下流側触媒11の触媒担体には酸化還元触媒であって特にNO<sub>x</sub>に対して強い還元力を有する白金PtおよびロジウムRhが担持されており、更にこの下流側触媒11には酸化還元能力を高めるためにセリウムCeが担持されている。機関運転中は空燃比センサ5の出力信号に基いて空燃比はリーン側とリッチ側に交互に振れながらほぼ理論空燃比に維持されている。このとき排気ガス中に含まれる未燃HCの大部分およびCOの一部が上流側触媒8の排気ガス流入側端部領域8aの触媒担体に担持されたパラジウムPdによって酸化せしめられる。前述したようにこの排気ガス流入側端部領域8aの触媒担体にはセリウムCeが担持されていないので排気ガス流入側端部領域8aを流れる排気ガス中の酸素は周期的に過剰となる。その結果、パラジウムPdは周期的に安定した酸化パラジウムPdOとなるので、即ちパラジウムPdが金属単体の状態で継続して長時間に亘り存在することができないのでパラジウムPdの金属単体が粒成長することができなく、斯くしてパラジウムPdが劣化し難くなる。

【0022】また、前述したように排気ガス流入側端部領域8aの触媒担体には白金PtおよびロジウムRhが担持されていない。従ってこの排気ガス流入側端部領域8a内において白金Ptの劣化問題は生じない。排気ガス流入側端部領域8aを通過した排気ガスは残りの触媒領域8b内に流入し、この残りの触媒領域8bにおいてCOの酸化作用とNO<sub>x</sub>の還元作用が行われる。この残りの触媒領域8b内に流入する排気ガスの温度はかなり高く、従ってこのとき排気ガス中に多量の酸素が存在すると白金Ptが酸化白金PtO<sub>2</sub>となって粒成長してしまう。しかしながら排気ガス中の酸素は排気ガス流入側端部領域8aにおけるパラジウムPdによる酸化反応により使用されるので残りの触媒領域8b内に流入する排気ガス中の酸素量は少なく、従って白金Ptが酸化白金PtO<sub>2</sub>となって粒成長することができない。斯くして白金Ptが劣化し難くなる。

【0023】次いで排気ガスは下流側触媒11内に流入し、この下流側触媒11においてCOが酸化され、NO<sub>x</sub>が還元される。なお、排気ガスが下流側触媒11内に流入する頃には排気ガスの温度は低下しており、また下流側触媒11に流入する排気ガス中の酸素量は少なくなっている。従ってこの下流側触媒11の触媒担体に担持されている白金Ptは酸化白金PtO<sub>2</sub>となって粒成長することなくなる。

【0024】一方、上流側触媒8は排気マニホールド4の出口部近くに配置されているので上流側触媒8には機関始動直後から高温の排気ガスが流入し、従って上流側触媒8は機関始動後すみやかに活性化する。上流側触媒8が活性化すると排気ガス流入側端部領域8a内において酸化反応が開始され、この酸化反応の反応熱によって残

りの触媒領域8 bの触媒および下流側触媒11がすみやかに活性化される。

【0025】図2は上流側触媒8の排気ガス流入側端部領域8 aの触媒担体に担持されたパラジウムPdによる未燃HCの浄化率が50パーセントに達したときの上流側触媒8の温度TとパラジウムPdの担持量Qとの関係を示している。なお、パラジウムPdの担持量Qは1気筒の排気量1リットル当たりのグラム(g/L)で表わされている。図2に示される上流側触媒8の温度Tが低いほど機関開始後すみやかに未燃HCを浄化できることになり、従って図2に示される上流側触媒8の温度は低いほど好ましいことになる。本発明による実施例ではパラジウムPdの担持量が1気筒の排気量1リットル当たり1.0グラム以上とされている。

【0026】また、図1に示される実施例では上流側触媒8の触媒担体に担持されている白金Ptの量は触媒1リットル当たり約1.5グラムであり、上流側触媒8の触媒担体に担持されているロジウムRhの量は触媒1リットル当たり約0.3グラムとされている。また、下流側触媒11の触媒担体に担持されている白金PtおよびロジウムRhの量は夫々触媒1リットル当たり約1.0グラムおよび0.2グラムであり、下流側触媒11の触媒担体に担持されているセリウムCeの量は触媒1リットル当たり0.3から0.45molとされている。

【0027】図3は本発明をV型エンジンに適用した場合を示す。なお、図3において図1と同様な構成要素は

同一の符号で示す。図3に示される実施例では機関本体の各バンク12、13に対して夫々排気マニホールド4が取付けられ、各排気マニホールド4は排気管7を介して夫々別個の上流側触媒コンバータ6に連結される。各上流側コンバータ6内には夫々図1に示す上流側触媒8と同様な上流側触媒8が配置されている。各上流側触媒コンバータ6は対応する排気管10'を介して共通の排気管10に接続され、この排気管10は下流側触媒コンバータ9に接続される。下流側触媒コンバータ9内には図1に示す下流側触媒11と同様な下流側触媒11が配置されている。

#### 【0028】

【発明の効果】触媒担体に担持されたパラジウムや白金が劣化するのを阻止しつつ排気ガス中の未燃HC、COおよびNOxを良好に浄化することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】内燃機関の全体図である。

【図2】未燃HCの浄化率が50パーセントに達したときの触媒の温度Tとパラジウムの担持量Qとの関係を示す図である。

【図3】内燃機関の別の実施例を示す全体図である。

#### 【符号の説明】

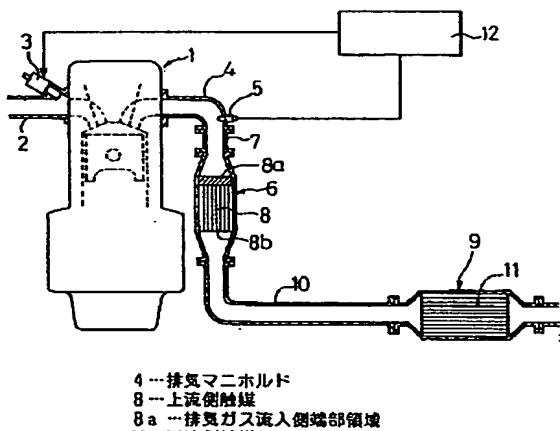
4…排気マニホールド

8…上流側触媒

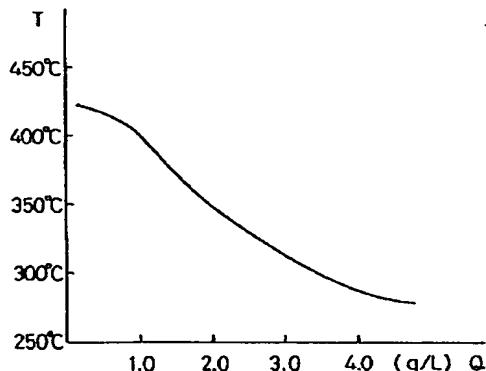
8a…排気ガス流入側端部領域

11…下流側触媒

【図1】



【図2】



【図3】

